

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

Chimica. — *Analisi termica di miscele binarie dei cloruri di elementi bivalenti* ⁽¹⁾. Nota di CARLO SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Continuo in questa Nota ad esporre i risultati ottenuti sperimentando su miscele di cloruri di elementi bivalenti, e precisamente su quelle del cloruro di stronzio coi cloruri di bario, cadmio, piombo, manganese e su quelle del cloruro di bario coi cloruri di cadmio e piombo.

1. *Il sistema SrCl₂-BaCl₂.*

La curva di cristallizzazione dei cristalli misti, che si originano per fusione delle miscele dei componenti, presenta un minimo a 35 mol. % circa di cloruro di bario e a 854°.

TABELLA 1^a.

Molecole % di Ba Cl ₂	Inizio della cristallizzaz.	Punto di trasformazione
0	872°	—
10	864	—
25	862	—
30	859	—
35	854	—
40	856	—
60	893	795°
70	914	821
90	945	885
100	960	923

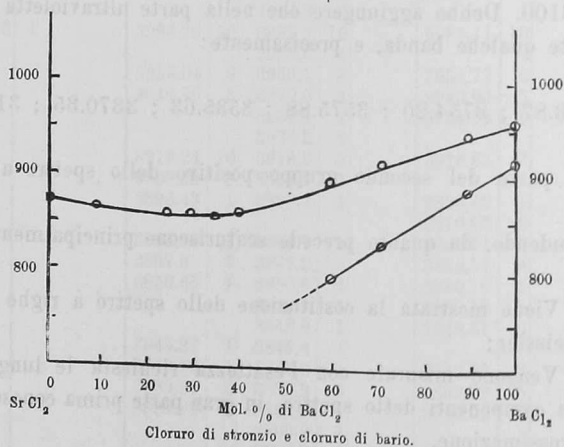


Fig. 1.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

Non fu possibile mai cogliere esattamente il termine di cristallizzazione dei cristalli misti. Il punto di trasformazione del cloruro di bario si potè notare con nettezza sino a 40 mol. % di cloruro di stronzio. Vennero usati 10 grammi di miscela.

2. Il sistema $\text{SrCl}_2 - \text{CdCl}_2$.

I due componenti sono miscibili solamente allo stato liquido; la miscela eutettica giace a circa 58 mol. % di cloruro di cadmio e a 502° (Tabella 2^a, fig. 2^a).

TABELLA 2^a.

Molecole % di CdCl_2	Temperature di cristallizz. primaria	Temperature di cristallizz. eutettica	Durate in secondi
0	872°	—	—
10	803	493°	20°
20	730	498	40
30	660	500	70
40	590	502	100
50	530	503	120
60	—	503	150
70	525	500	70
80	532	500	40
90	546	489	20
100	568	—	—

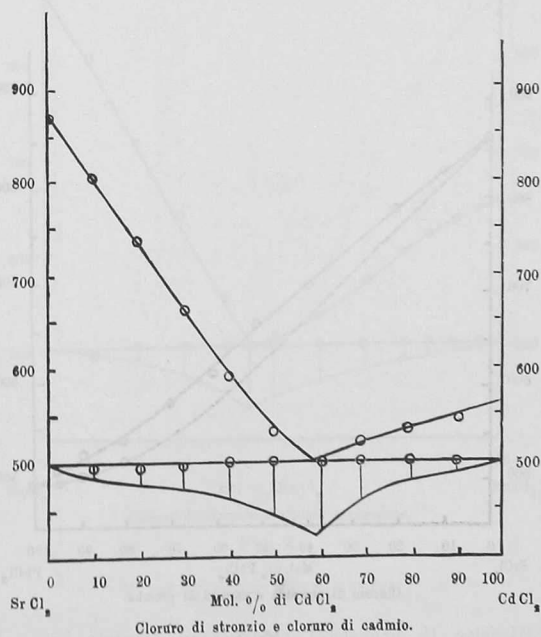


FIG. 2.

3. Il sistema $\text{SrCl}_2 - \text{PbCl}_2$.

I punti di solidificazione di tutte le miscele sono intermedi a quelli dei due componenti, che formano così una serie continua di cristalli misti, il cui intervallo di solidificazione è ben netto solamente per le miscele più ricche in cloruro di piombo.

Vennero usati 10 grammi di miscela.

TABELLA 3^a.

Molecole % di PbCl_2	Inizio della cristallizz.	Fine della cristallizz.	Intervallo in gradi
0	872°	—	—
10	830	—	—
20	791	—	—
40	715	—	—
50	670	—	—
60	610	—	—
70	560	523°	37°
80	540	510	30
90	525	505	20
95	510	500	10
100	495	—	—

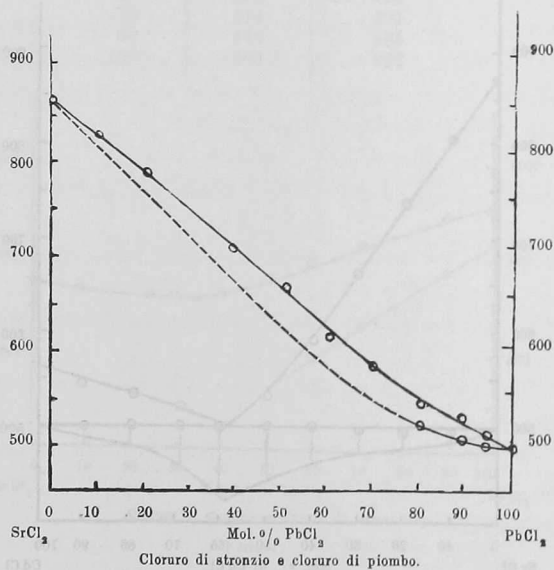


FIG. 3.

4. *Il sistema SrCl₂ - MnCl₂.*

I componenti sono solamente solubili allo stato liquido; la miscela eutettica giace a 45 mol. % di cloruro manganoso e a 499°. Vennero usati 10 grammi di miscela.

TABELLA 4^a.

Molecole % di Mn Cl ₂	Temperature di cristallizz. primaria	Temperature di cristallizz. eutettica	Durate in secondi
0	872°	—	—
10	800	489°	20''
20	750	498	50
30	630	499	80
40	547	499	100
45	—	499	120
50	509	499	100
60	523	499	70
70	573	496	50
80	593	497	40
90	626	497	20
95	637	496	—
100	650	—	—

Vennero impiegati dieci grammi di miscela.

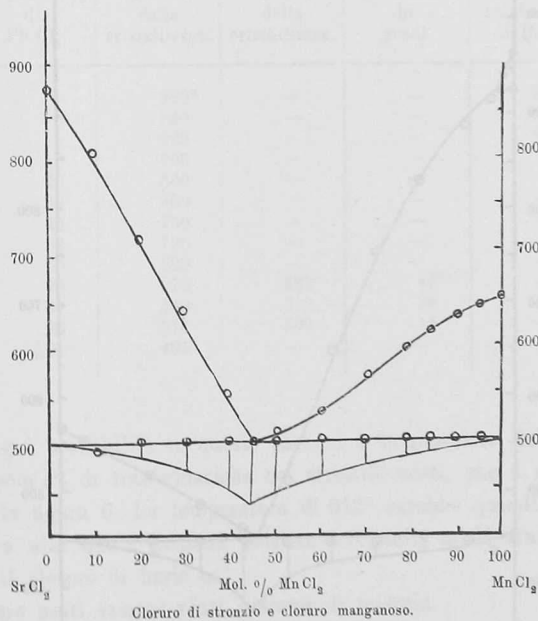


FIG. 4.

5. *Il sistema BaCl₂ - CdCl₂.*

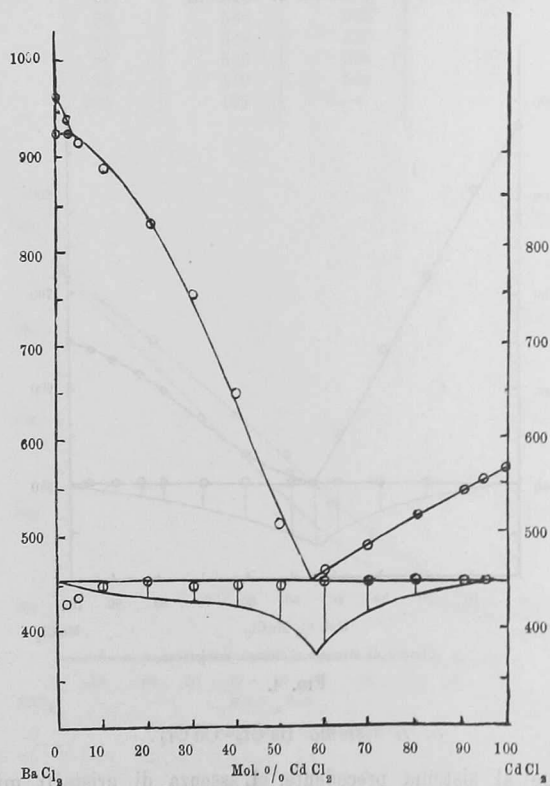
È analogo al sistema precedente. L'assenza di cristalli misti dalla parte del cloruro di bario è confermata dal fatto che il punto di trasforma-

zione di questo per la miscela a 3 mol. % di cloruro di cadmio giace ancora a 923°. La miscela eutettica giace a 57 mol. % circa di CdCl₂ e a 450°.

Il sistema era già stato in parte sperimentato da Ruff e Plato (1): la temperatura più bassa data da questi sperimentatori è 480°.

TABELLA 5^a.

Molecole % di CdCl ₂	Temperature di cristallizzaz. primaria	Temperature di cristallizzaz. eutettica	Durate in secondi	Punto di trasformaz. di BaCl ₂
0	960°	—	—	923°
3	985	427°	—	923
5	910	480	—	—
10	880	447	20"	—
20	825	451	40	—
30	750	445	40	—
40	650	446	50	—
50	470	450	70	—
60	454	450	150	—
70	483	449	60	—
80	520	448	30	—
90	547	448	20	—
95	555	443	—	—
100	568	—	—	—



Cloruro di bario e cloruro di cadmio.

FIG. 5.

(1) Ber. d. d. Chem. Gesch., 36, 2, 2357, 1903.

6. *Il sistema BaCl₂-PbCl₂.*

Già dalle poche miscele sperimentate da Ruff e Plato (l. c.) si poteva dedurre la formazione di cristalli misti. I punti di solidificazione di questi sono intermedi a quelli dei componenti. Essendo il punto di trasformazione del cloruro di bario (923°) molto vicino al punto di solidificazione (960°), e venendo quest'ultimo rapidamente abbassato per aggiunta di anche piccole quantità di cloruro di piombo, risulta assai difficile seguirlo.

Si noti, inoltre, che appunto delle miscele ricche in cloruro di bario è netto solamente l'inizio dell'intervallo di cristallizzazione dei cristalli misti, ma non la fine.

Le curve di raffreddamento a 3 e a 5 mol. % di cloruro di piombo mostrano un netto gomito a 912° oltre al rallentamento dovuto all'inizio di cristallizzazione, e già la curva di raffreddamento della miscela a 10 mol. % di cloruro di piombo ha un solo rallentamento che comincia a 906° (Tabella 6^a, fig. 6^a).

TABELLA 6^a.

Molecole % di Pb Cl ₂	Inizio della cristallizzaz.	Fine della cristallizzaz.	Intervallo in gradi	Punto di trasformaz. di Ba Cl ₂
0	960°	—	—	923°
3	940	—	—	912
5	928	—	—	913
10	906	—	—	—
20	860	—	—	—
30	800	—	—	—
40	750	—	—	—
50	700	—	—	—
60	620	—	—	—
70	570	525°	45°	—
80	548	512	36	—
90	514	500	14	—
100	495	—	—	—

Con ogni probabilità in questo caso si è in presenza del tipo quinto di Roozeboom (1) di trasformazione nei cristalli misti, che è in parte idealizzato nella figura 6. La temperatura di 912° sarebbe quindi la più bassa temperatura alla quale possono esistere i cristalli misti tra il cloruro di piombo e il cloruro di bario α .

Vennero usati sempre venti grammi di miscela.

(1) Zeitsch. f. phys. Ch., 30, 426, 1899.

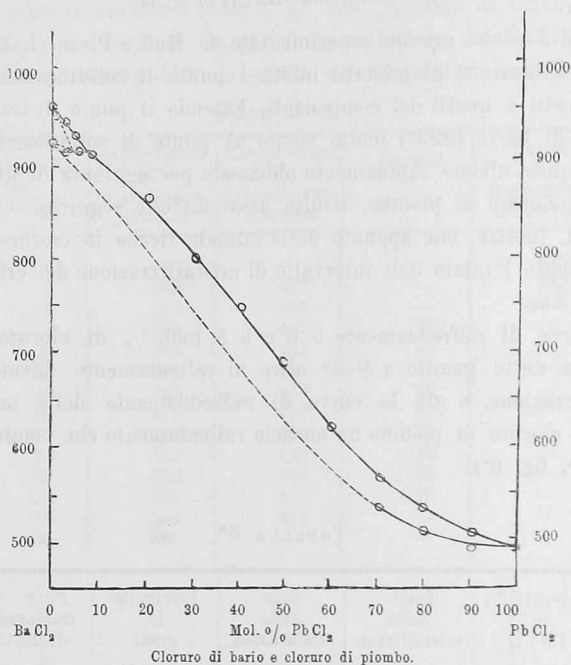


FIG. 6.

Concludendo:

1° Il cloruro di stronzio dà coi cloruri di cadmio e manganese semplici eutettici, e cristalli misti in ogni rapporto coi cloruri di bario e di piombo.

2° Il cloruro di bario dà col cloruro di cadmio un semplice eutettico, e cristalli misti in ogni rapporto col cloruro di piombo.

Nel fascicolo 2° del volume 72° della Zeitsch. f. an. Chemie a pag. 162 è apparso un lavoro di O. Menge nel quale vengono sperimentati due dei sistemi da me pure presi in considerazione, i risultati dei quali vennero presentati nei Rendiconti di quest'Accademia nello scorso agosto e precisamente i due sistemi: $\text{Ca Cl}_2 - \text{Pb Cl}_2$ e $\text{Ca Cl}_2 - \text{Cd Cl}_2$.

I nostri risultati per il primo sistema sono in accordo.

Riguardo al secondo il Menge crede che non si abbia veramente una curva di cristallizzazione di cristalli misti con minimo, ma che le miscele

più ricche in CaCl_2 , della composizione di esso minimo, depositino alla fine di cristallizzazione cristalli della stessa composizione, e di essere in presenza di un caso analogo al sistema antimonio-bismuto studiato da Hüttner e Tamman (¹) in cui il diagramma dipende dalla velocità di raffreddamento, pur concludendo per una serie continua di cristalli misti tra cloruro di calcio e cloruro di piombo.

Colla massa e col metodo di raffreddamento da me usati, risultarono curve di raffreddamento, dalle quali si poté dedurre piuttosto una semplice curva di cristalli misti con minimo.

Chimica. — *Sulla sintesi diretta dei gliceridi.* Nota di G. GIANOLI, presentata dal Socio A. MENOZZI.

Nelle Note, su codesto soggetto, pubblicate nei Rendiconti delle sedute del 22 gennaio e 19 febbraio p. p., i signori Bellucci e Manzetti fecero rilevare che le precedenti esperienze di L. C. T. Scheij, furono eseguite con acidi grassi saturi e con un eccesso (100 %) di questi rispetto alla quantità teoricamente richiesta e che il riscaldamento avvenne in una corrente d'aria parzialmente rarefatta e ciò per stabilire la differenza rispetto al loro modo di operare.

Nessuno può disconoscere che le condizioni in cui lo Scheij eseguì le proprie esperienze escludevano la possibilità di impiegare tale metodo per la eterificazione degli acidi grassi della serie delle olefine, non solo per scopi scientifici, ma anche industriali.

Non è che limitando la proporzione degli acidi grassi alle quantità stechiometriche ed escludendo l'aria, mediante il vuoto, che nel 1891 mi riuscì possibile di attuare in grandi proporzioni la sintesi del gliceride dell'acido oleico. I signori Bellucci e Manzetti, vollero tuttavia rivendicare il merito di essersi valse del vuoto e di avere rinunciato all'eccesso degli acidi grassi e qualificarono *poco felice* il procedimento indicato da Scheij (pag. 126 della Nota 22 gennaio p. p.), ma dopo che io ricordai loro i risultati ottenuti nello stabilimento A. Oneto e C. di Sampierdarena, nella loro ultima Nota (9 aprile p. p.) affermarono che la priorità della sintesi dei gliceridi, in una atmosfera rarefatta, spetta a Scheij. Siffatto apprezzamento non armonizza coi fatti sopra riferiti e non mi sembra cancelli i risultati da me ottenuti, poichè non si vede come non debba costituire un precedente valevole l'aver fatta la sintesi con una miscela di acido oleico e di gliceridi, quale si ha nell'olio di sansa, in luogo di valersi di acido oleico puro.

(¹) Zeitsch. f. phys. Ch., 44, 131, 1905.